

**Production of bi- or multi-phase shaped detergents involves pretreatment of one or more ingredients to give a flowable particulate pre-mix prior to extrusion**

**Patent number:** DE10134309  
**Publication date:** 2003-02-06  
**Inventor:** BAUR DIETER (DE); RAEHSE WILFRIED (DE); SCHMIDT HANS-JOACHIM (DE); HOLT JENS VAN (DE); STURM UDO (DE)  
**Applicant:** HENKEL KGAA (DE)  
**Classification:**  
**- International:** C11D17/00; C11D17/00; (IPC1-7): C11D17/00; C11D3/08  
**- european:** C11D17/00H8T2  
**Application number:** DE20011034309 20010714  
**Priority number(s):** DE20011034309 20010714

**Report a data error here**

**Abstract of DE10134309**

At least one of the ingredients used in the production of bi- or multi-phase shaped detergents by extrusion of a strand followed by cutting to length is pre-treated by shearing or compressing to give a flowable particulate pre-mix.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 34 309 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 11 D 17/00**  
C 11 D 3/08

②① Aktenzeichen: 101 34 309.4  
②② Anmeldetag: 14. 7. 2001  
④③ Offenlegungstag: 6. 2. 2003

**DE 101 34 309 A 1**

⑦① Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:  
Baur, Dieter, 51519 Odenthal, DE; Rähse, Wilfried,  
Dr., 40589 Düsseldorf, DE; Schmidt, Hans-Joachim,  
44137 Dortmund, DE; Holt, Jens van, 46509 Xanten,  
DE; Sturm, Udo, 41334 Nettetal, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
DE 199 30 771 A1  
DE 198 48 024 A1  
DE 44 42 977 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Coextrusion von Wasch- und Reinigungsmitteln

⑤⑦ Ein Herstellverfahren für Wasch- und Reinigungsmittel-  
formkörper, das durch die Extrusion/Coextrusion einer/  
mehrerer verformbaren Masse(n) und optionale Einarbei-  
tung zusätzlicher Schmelzen oder Pasten bei geringem  
technischen Aufwand und großer Flexibilität bezüglich  
der Reinigungsmittelzusammensetzung die Bereitstel-  
lung zwei- oder mehrphasiger Wasch- und Reinigungs-  
mittelformkörper ermöglicht.

**DE 101 34 309 A 1**

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von zwei- oder mehrphasigen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern.

[0002] Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, wie sie beispielsweise durch Tablettierung oder Extrusion hergestellt werden, erfreuen sich beim Verbraucher aufgrund ihrer einfachen Dosierbarkeit ungebrochener Beliebtheit. Ihre kompakte Struktur verleiht derartigen Reinigungsmitteln gegenüber pulverförmigen Produkten eine Reihe von Vorteilen, beispielsweise bei der Lagerung und beim Transport. Es existiert daher ein breiter Stand der Technik zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, der sich auch in einer umfangreichen Patentliteratur niederschlägt. Entwicklungen auf diesem Gebiet beinhalten die Trennung verschiedenster unverträglicher Inhaltsstoffe von Reinigungsmittelzusammensetzungen in unterschiedlichen Phasen des Formkörpers oder die Freisetzung bestimmter Inhaltsstoffe unter definierten Bedingungen im Wasch- oder Reinigungsgang, ein Vorgang, der auch im deutschen Sprachgebrauch als "controlled release" bezeichnet wird. Neben den aus der Pharmazie hinlänglich bekannten Kern/Mantel-Tabletten und Ring/Kern-Tabletten insbesondere mehrschichtige Formkörper durchgesetzt, die heute für alle Bereiche des Waschens und Reinigens oder der Hygiene angeboten werden.

[0003] Das im Bereich der Wasch- und Reinigungsmittel zur Herstellung der genannten Formkörper oder Teile dieser Formkörper am häufigsten verwendete Verfahren ist die Tablettierung, bei der ein teilchenförmiges Vorgemisch unter Anwendung von Druck in eine kompakte Tablette überführt wird. Neben der Tablettierung gewinnt jedoch auch die Extrusion zunehmend an Bedeutung. Hierbei wird ein festes partikelförmiges Vorgemisch unter hohen Drücken plastifiziert und durch Lochformen ausgetragen, wonach eine Formgebung durch Abschneiden und eventuelle Nachbehandlung erfolgt. Im Gegensatz zur Tablettierung, bei der das Partikelbett quasis "gesintert" wird, und bei der die Formkörper noch ein Hohlvolumen besitzen, führt die Extrusion durch die hohen Drücke von 100 bar und darüber zu sehr kompakten Partikeln bzw. Stücken, deren inneres Hohlvolumen deutlich verringert ist. Die im Stand der Technik offenbarten Extrusionsprozesse führen dabei gewöhnlich zu Wasch- und Reinigungsmittelgranulaten, die sich im Vergleich zu herkömmlichen Waschpulvern durch eine höhere Wirkstoffdichte auszeichnen, jedoch die gleichen nachteiligen Dosiereigenschaften aufweisen.

[0004] So beschreibt die deutsche Gebrauchsmusteranmeldung DE 298 11 135 (Henkel) extrudierte Reinigungsmittelkörner, die sich durch wenigstens eine Durchgangsöffnung auszeichnen. Derartige Reinigungsmittel zeichnen sich während des Auflösevorgangs durch eine vergleichsweise konstante Oberfläche aus und gewährleisten während des Reinigungsvorgangs eine über längere Zeit im wesentlichen konstante Konzentration der entstehenden Waschlauge an wasch- und reinigungsaktiven Substanzen.

[0005] Aber auch einphasige Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ohne Wirkstofftrennung werden im Stand der Technik beschrieben.

[0006] Gegenstand der deutschen Patentanmeldung DE 196 49 565 (Knoll) ist ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelgranulaten oder einphasiger Wasch- und Reinigungsmittelformkörper durch Extrusion eines teilchenförmigen Vorgemischs. Eine räumliche Trennung unverträglicher Inhaltsstoffe ist in derartigen Formkörpern nicht möglich.

[0007] Der vorliegenden Anmeldung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein neuartiges technisch einfaches Verfahren zur

Herstellung zwei- oder mehrphasiger Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bereitzustellen, das bezüglich der Wahl der Inhaltsstoffe des Reinigungsmittels eine größtmögliche Flexibilität bietet. Insbesondere sollte bei Anwendung dieses Verfahrens die Verarbeitung druck-, temperatur- und scherempfindlicher Substanzen ebenso möglich sein, wie die Verarbeitung miteinander unverträglicher Inhaltsstoffe. Vorteilhafterweise sollte ein derartiges Verfahren weiterhin auch die Umsetzung von "controlled release" Mechanismen gestatten.

[0008] Es wurde nun gefunden, daß sich zur Lösung der zuvor genannten Aufgaben ein neuartiges Extrusionsverfahren eignet.

[0009] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung zwei- oder mehrphasiger Wasch- und Reinigungsmittelformkörper wobei mindestens zwei verschieden zusammengesetzte verformbare Massen hergestellt werden, diese einem Kopfwerkzeug zugeleitet und in diesem zu einem zwei- oder mehrphasigen Strang zusammengeführt werden und dieser Strang nach Austritt aus der Austrittsöffnung des Kopfwerkzeugs mittels einer Schneidevorrichtung auf eine vorbestimmte Länge zugeschnitten wird, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der verformbaren Massen durch die Einwirkung von Scher- und Verdichtungskräften, wie sie beispielsweise in Extrudern wirken, aus einem teilchenförmigen, rieselfähigen Vorgemisch bereitgestellt wird.

[0010] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird mindestens eine, jedoch nicht alle verformbaren Masse durch die Einwirkung von Scher- und Verdichtungskräften aus einem teilchenförmigen, rieselfähigen Vorgemisch bereitgestellt.

[0011] Derartige verformbare, vorzugsweise plastische, nicht durch die Einwirkung von Scher- und Verdichtungskräften bereitgestellte Massen, können nach der formgebenden Verarbeitung, zu der im Regelfall lediglich Drucke im Bereich zwischen 2 und 20, vorzugsweise zwischen 4 und 15 bar und insbesondere zwischen 6 und 10 bar notwendig sind, nach verschiedenen Mechanismen aushärten. In einem im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Verfahren erfolgt die Aushärtung dieser verformbaren Masse(n) durch zeitlich verzögerte Wasserbindung, Kristallisation, Verdampfung eines Lösungsmittels oder Erstarrung.

[0012] Besonders bevorzugt ist in dem erfindungsgemäßen Verfahren die Aushärtung durch Erstarrung, vorzugsweise durch den Einsatz erweichbarer Substanzen, die einen Schmelzbereich (Erstarrungsbereich) in einem solchen Temperaturbereich aufweisen, bei dem die übrigen Inhaltsstoffe der zu verarbeitenden Massen keiner zu hohen thermischen Belastung ausgesetzt werden. Andererseits muß der Schmelzbereich jedoch ausreichend hoch sein, um bei zumindest leicht erhöhter Temperatur noch einen handhabbaren Formkörper bereitzustellen. In erfindungsgemäß bevorzugten Massen weisen die schmelz- oder erweichbaren Substanzen einen Schmelzpunkt oberhalb 30°C auf.

[0013] Derartige unter Temperatureinwirkung erweichbare Massen lassen sich zudem einfach konfektionieren, indem die gewünschten weiteren Inhaltsstoffe mit einem schmelz- oder erweichbaren Stoff vermischt und die Mischung auf Temperaturen im Erweichungsbereich dieses Stoffes erwärmt und bei diesen Temperaturen formgebend verarbeitet wird. Besonders bevorzugt werden hierbei als schmelz- oder erweichbare Substanzen Wachse, Paraffine, Polyalkylenglycole usw. eingesetzt.

[0014] Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die schmelz- oder erweichbaren Substanzen keinen scharf definierten Schmelzpunkt zeigt, wie er üblicherweise bei reinen, kristallinen Substanzen auftritt, sondern einen unter Um-



ständen mehrere Grad Celsius umfassenden Schmelzbereich aufweisen. Die schmelz- oder erweichbaren Substanzen weisen vorzugsweise einen Schmelzbereich auf, der zwischen etwa 45°C und etwa 75°C liegt. Das heißt im vorliegenden Fall, daß der Schmelzbereich innerhalb des angegebenen Temperaturintervalls auftritt und bezeichnet nicht die Breite des Schmelzbereichs. Vorzugsweise beträgt die Breite des Schmelzbereichs wenigstens 1°C, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 3°C.

[0015] Die oben genannten Eigenschaften werden in der Regel von sogenannten Wachsen erfüllt. Unter "Wachsen" wird eine Reihe natürlicher oder künstlich gewonnener Stoffe verstanden, die in der Regel über 40°C ohne Zersetzung schmelzen und schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos und nicht fadenziehend sind. Sie weisen eine stark temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit auf.

[0016] Nach ihrer Herkunft teilt man die Wachse in drei Gruppen ein, die natürlichen Wachse, chemisch modifizierte Wachse und die synthetischen Wachse.

[0017] Zu den natürlichen Wachsen zählen beispielsweise pflanzliche Wachse wie Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, oder Montanwachs, tierische Wachse wie Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), oder Bürzelfett, Mineralwachse wie Ceresin oder Ozokerit (Erdwachs), oder petrochemische Wachse wie Petrolatum, Paraffinwachse oder Mikrowachse.

[0018] Zu den chemisch modifizierten Wachsen zählen beispielsweise Hartwachse wie Montanesterwachse, Sassolwachse oder hydrierte Jojobawachse.

[0019] Unter synthetischen Wachsen werden in der Regel Polyalkylenwachse oder Polyalkylenglycolwachse verstanden. Als schmelz- oder erweichbaren Substanzen für die durch Abkühlung aushärtenden Massen einsetzbar sind auch Verbindungen aus anderen Stoffklassen, die die genannten Erfordernisse hinsichtlich des Erweichungspunkts erfüllen. Als geeignete synthetische Verbindungen haben sich beispielsweise höhere Ester der Phthalsäure, insbesondere Dicyclohexylphthalat, das kommerziell unter dem Namen Unimoll® 66 (Bayer AG) erhältlich ist, erwiesen. Geeignet sind auch synthetisch hergestellte Wachse aus niederen Carbonsäuren und Fettalkoholen, beispielsweise Dimyristyl Tartrat, das unter dem Namen Cosmacol® ETLP (Condea) erhältlich ist. Umgekehrt sind auch synthetische oder teilsynthetische Ester aus niederen Alkoholen mit Fettsäuren aus nativen Quellen einsetzbar. In diese Stoffklasse fällt beispielsweise das Tegin® 90 (Goldschmidt), ein Glycerinmonostearat-palmitat. Auch Schellack, beispielsweise Schellack-KPS-Dreiring-SP (Kalkhoff GmbH) ist erfindungsgemäß als schmelz- oder erweichbaren Substanzen einsetzbar.

[0020] Ebenfalls zu den Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden beispielsweise die sogenannten Wachsalkohole gerechnet. Wachsalkohole sind höhermolekulare, wasserunlösliche Fettalkohole mit in der Regel etwa 22 bis 40 Kohlenstoffatomen. Die Wachsalkohole kommen beispielsweise in Form von Wachsestern höhermolekularer Fettsäuren (Wachssäuren) als Hauptbestandteil vieler natürlicher Wachse vor. Beispiele für Wachsalkohole sind Lignocerylalkohol (1-Tetracosanol), Cetylalkohol, Myristylalkohol oder Melissylalkohol. Die Umhüllung der erfindungsgemäß umhüllten Feststoffpartikel kann gegebenenfalls auch Wollwachsalkohole enthalten, worunter man Triterpenoid- und Steroidalkohole, beispielsweise Lanolin, versteht, das beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Argowax® (Pamentier & Co) erhältlich ist. Ebenfalls zumindest anteilig als Bestandteil der schmelz- oder erweichbaren Substan-

zen einsetzbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Fettsäureglycerinester oder Fettsäurealkanolamide aber gegebenenfalls auch wasserunlösliche oder nur wenig wasserlösliche Polyalkylenglycolverbindungen.

[0021] Besonders bevorzugte schmelz- oder erweichbaren Substanzen in den zu verarbeitenden Massen sind solche aus der Gruppe der Polyethylenglycole (PEG) und/oder Polypropylenglycole (PPG) enthält, wobei Polyethylenglycole mit Molmassen zwischen 1500 und 36.000 bevorzugt, solche mit Molmassen von 2000 bis 6000 besonders bevorzugt und solche mit Molmassen von 3000 bis 5000 insbesondere bevorzugt sind. Auch entsprechende Verfahren, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die die plastisch verformbare(n) Masse(n) mindestens einen Stoff aus der Gruppe der Polyethylenglycole (PEG) und/oder Polypropylenglycole (PPG) enthält/enhalten, sind bevorzugt.

[0022] Hierbei sind erfindungsgemäß zu verarbeitende Massen besonders bevorzugt, die als einzige schmelz- oder erweichbaren Substanzen Propylenglycole (PPG) und/oder Polyethylenglycole (PEG) enthalten. Erfindungsgemäß einsetzbare Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel I



genügen, wobei n Werte zwischen 10 und 2000 annehmen kann. Bevorzugte PPG weisen Molmassen zwischen 1000 und 10.000, entsprechend Werten von n zwischen 17 und ca. 170, auf.

[0023] Erfindungsgemäß bevorzugt einsetzbare Polyethylenglycole (Kurzzeichen PEG) sind dabei Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel II



genügen, wobei n Werte zwischen 20 und ca. 1000 annehmen kann. Die vorstehend genannten bevorzugten Molekulargewichtsbereiche entsprechen dabei bevorzugten Bereichen des Wertes n in Formel IV von ca. 30 bis ca. 820 (genau: von 34 bis 818), besonders bevorzugt von ca. 40 bis ca. 150 (genau: von 45 bis 136) und insbesondere von ca. 70 bis ca. 120 (genau: von 68 bis 113).

[0024] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäß zu verarbeitenden Massen im überwiegenden Anteil Paraffinwachs. Das heißt, daß wenigstens 50 Gew.-% der insgesamt enthaltenen schmelz- oder erweichbaren Substanzen, vorzugsweise mehr, aus Paraffinwachs bestehen. Besonders geeignet sind Paraffinwachsgehalte (bezogen auf die Gesamtmenge schmelz- oder erweichbarer Substanzen) von etwa 60 Gew.-%, etwa 70 Gew.-% oder etwa 80 Gew.-%, wobei noch höhere Anteile von beispielsweise mehr als 90 Gew.-% besonders bevorzugt sind. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung besteht die Gesamtmenge der eingesetzten schmelz- oder erweichbaren Substanzen mindestens einer Masse ausschließlich aus Paraffinwachs.

[0025] Paraffinwachse weisen gegenüber den anderen genannten, natürlichen Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung den Vorteil auf, daß in einer alkalischen Reinigungsumgebung keine Hydrolyse der Wachse stattfindet (wie sie beispielsweise bei den Wachsestern zu erwarten ist), da Paraffinwachs keine hydrolysierbaren Gruppen enthält.

[0026] Paraffinwachse bestehen hauptsächlich aus Alka-

nen, sowie niedrigen Anteilen an Iso- und Cycloalkanen. Das erfindungsgemäß einzusetzende Paraffin weist bevorzugt im wesentlichen keine Bestandteile mit einem Schmelzpunkt von mehr als 70°C, besonders bevorzugt von mehr als 60°C auf. Anteile hochschmelzender Alkane im Paraffin können bei Unterschreitung dieser Schmelztemperatur in der Reinigungsmittelflotte nicht erwünschte Wachs-  
rückstände auf den zu reinigenden Oberflächen oder dem zu reinigenden Gut hinterlassen. Solche Wachs-  
rückstände führen in der Regel zu einem unschönen Aussehen der gereinigten Oberfläche und sollten daher vermieden werden.

[0027] Bevorzugt zu verarbeitende Massen enthalten als schmelz- oder erweichbaren Substanzen mindestens ein Paraffinwachs mit einem Schmelzbereich von 50°C bis 60°C, wobei bevorzugte Verfahren dadurch gekennzeichnet sind, daß die verformbare(n) Masse(n) ein Paraffinwachs mit einem Schmelzbereich von 50°C bis 55°C enthält/enthalten.

[0028] Vorzugsweise ist der Gehalt des eingesetzten Paraffinwachses an bei Umgebungstemperatur (in der Regel etwa 10 bis etwa 30°C) festen Alkanen, Isoalkanen und Cycloalkanen möglichst hoch. Je mehr feste Wachsbestandteile in einem Wachs bei Raumtemperatur vorhanden sind, desto brauchbarer ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung. Mit zunehmenden Anteil an festen Wachsbestandteilen steigt die Belastbarkeit der Verfahrensendprodukte gegenüber Stößen oder Reibung an anderen Oberflächen an, was zu einem länger anhaltenden Schutz führt. Hohe Anteile an Ölen oder flüssigen Wachsbestandteilen können zu einer Schwächung der Formkörper oder Formkörperbereiche führen, wodurch Poren geöffnet werden und die Aktivstoffe den eingangs genannten Umgebungseinflüssen ausgesetzt werden.

[0029] Die schmelz- oder erweichbaren Substanzen können neben Paraffin als Hauptbestandteil noch eine oder mehrere der oben genannten Wachse oder wachsartigen Substanzen enthalten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sollte das die schmelz- oder erweichbaren Substanzen bildende Gemisch so beschaffen sein, daß die Masse und der daraus gebildete Formkörper bzw Formkörperbestandteil wenigstens weitgehend wasserunlöslich sind. Die Löslichkeit in Wasser sollte bei einer Temperatur von etwa 30°C etwa 10 mg/l nicht übersteigen und vorzugsweise unterhalb 5 mg/l liegen.

[0030] In solchen Fällen sollten die schmelz- oder erweichbaren Substanzen jedoch eine möglichst geringe Wasserlöslichkeit, auch in Wasser mit erhöhter Temperatur, aufweisen, um eine temperaturunabhängige Freisetzung der Aktivsubstanzen möglichst weitgehend zu vermeiden.

[0031] Bevorzugte erfindungsgemäß zu verarbeitende Massen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie als schmelz- oder erweichbaren Substanzen ein oder mehrere Stoffe mit einem Schmelzbereich von 40°C bis 75°C in Mengen von 6 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Masse, enthalten.

[0032] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine, vorzugsweise aber alle der verformbaren Massen einen Zeolithgehalt unterhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 2 Gew.-% und insbesondere unterhalb 0,5 Gew.-% aufweisen. Schließlich kann es erfindungsgemäß auch bevorzugt sein, daß keine der verformbaren Massen Zeolith enthält. Derartige Waschmittelzusammensetzungen weisen auf Grund ihres geringen Zeolithgehalts ein vergleichsweise geringes Wasseraufnahmevermögen auf, wodurch sich während eines Extrusionsprozesses, in dessen Verlauf in der Regel Wasser als Extrusionshilfsmittel eingesetzt wird, Pro-

bleme ergeben können. Aus diesem Grunde und mit der Zielsetzung, eine Trocknung des Extrudats beispielsweise durch Heißluft überflüssig zu machen oder zumindest zu verkürzen, werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise übertrocknete Ausgangsmaterialien eingesetzt, daß heißt Ausgangsmaterialien, die einen Wassergehalt unterhalb ihres theoretischen Wasserbindevermögens aufweisen.

[0033] Das theoretische Wasserbindevermögen eines Rohstoffs kann nach dem folgenden Verfahren bestimmt werden. Einige Stoffe bilden bei einer angenommenen Lagerungstemperatur zwischen 15 und 45°C stabile Hydrate aus, von anderen ist es hingegen bekannt, daß von ihnen bei diesen Temperaturen stabile wasserfreie Modifikationen existieren. Alle Bestandteile, die bei den genannten Temperaturen stabile wasserfreie Modifikationen besitzen und auch in ihrer wasserfreien Form eingesetzt werden, gehen auch in die Berechnung wasserfrei ein; alle übrigen gehen mit dem Wassergehalt ihrer bei diesen Temperaturen stabilen wasserhaltigen Modifikation in die Rechnung ein. Bestandteile wie Natriumsulfat, Natriumcarbonat und polymere Polycarboxylate werden hingegen als wasserfreie Substanzen gerechnet, obwohl bekannt ist, daß diese in Extrudaten in der Regel in hydratisierter Form vorliegen. So ist die bekannteste Kristallmodifikation des Natriumsulfats sowie des Natriumcarbonats jeweils das Dekahydrat. Von Citronensäure bzw. Citrat sind auch eine wasserfreie und eine wasserhaltige stabile Modifikation (Dihydrat) bekannt. Silikate hingegen liegen stabil nur in hydratisierter Form vor. Der Wassergehalt kann jedoch in Abhängigkeit vom eingesetzten Modul stark variieren. Hier empfiehlt es sich – wie bei allen stabilen Rohstoffen, deren genauer Wassergehalt nicht bekannt ist –, den Wassergehalt der stabilen vorliegenden Modifikation beispielsweise durch Ausglühen zu bestimmen. Letzteres gilt auch für Tenside, insbesondere für anionische Tenside, wohingegen nichtionische Tenside üblicherweise wasserfrei gerechnet werden.

[0034] In dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es daher bevorzugt, daß das (die) durch Scherkräfte kompaktierte(n) teilchenförmige(n), rieselfähige(n) Vorgemisch(e) einen Wassergehalt unterhalb ihres berechneten Wasserbindevermögens aufweisen, wobei der Wassergehalt vorzugsweise 55 bis 95%, vorzugsweise 60 bis 90% und insbesondere 65 bis 85% des berechneten Wasserbindevermögens dieser Phase(n) beträgt.

[0035] Durch die Verarbeitung der Inhaltsstoffe der zwei- oder mehrphasigen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper in mindestens zwei getrennten verformbaren Massen lassen sich miteinander unverträgliche Komponenten voneinander trennen. Beispiele für derartige unverträgliche Substanzkombinationen sind Kombinationen von Bleichaktivatoren und/oder Bleichmittel einerseits und oxidationsempfindliche Verbindungen wie Enzyme, Farbstoffe, Duftstoffe und/oder Korrosionsinhibitoren andererseits.

[0036] Dem gemäß ist es im Rahmen eines der vorliegenden Anmeldung zugrundeliegenden Verfahrens zur Herstellung zwei- oder mehrphasiger Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, daß eine der verformbaren Massen Bleichmittel und/oder Bleichaktivator enthält, während eine andere verformbare Masse eine oder mehrere Substanzen aus der Gruppe der Enzyme, Farbstoffe, Duftstoffe, optischen Aufheller und/oder Korrosionsschutzmittel enthält.

[0037] Aber auch die gemeinsame Verarbeitung von Bleichaktivator und Bleichmittel zu Beeinträchtigungen der Eigenschaften des Verfahrensproduktes führen, so das es im vorliegenden Verfahren vorteilhaft sein kann, daß eine der verformbaren Massen Bleichmittel enthält, während eine andere verformbare Masse Bleichaktivator enthält.



[0038] Um die unterschiedlichen Mischungen der Ausgangssubstanzen in für die Extrusion geeignete verformbare Massen zu überführen, können diese erhöhten Temperaturen (Temperaturen oberhalb 20°C) und/oder erhöhten Drücken (Drücken oberhalb 1 bar) und/oder Scherkräften ausgesetzt werden. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Ausgangsgemische und deren Empfindlichkeit gegenüber Temperatur, Druck und/oder Scherkräften können diese Parameter in einer solchen Art und Weise variiert werden, daß eine möglichst schonende Verarbeitung der Inhaltsstoffe gewährleistet wird. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Temperaturen der verformbaren Massen vor Eintritt in das Kopfwerkzeug liegen zwischen 20 und 100°C, vorzugsweise zwischen 30 und 90°C und insbesondere zwischen 40 und 80°C aufweisen, während zur Überführung teilchenförmiger, rieselfähiger Vorgemische in eine verformbare Masse vorzugsweise Drücke von 2 und 150 bar vorzugsweise von 4 bis 90 bar und insbesondere von 6 bis 60 bar eingesetzt werden.

[0039] So können temperaturempfindliche Substanzen oder Substanzgemische beispielsweise bei Temperaturen zwischen 20 und 50°C verarbeitet werden, während druckempfindliche Verbindungen oder Gemische, die derartige Verbindungen enthalten, vorzugsweise bei Drücken zwischen 2 und 30 bar verarbeitet und extrudiert werden. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es schließlich möglich eine Schmelze in einen extrudierten Grundkörper einzulegen.

[0040] Die verformbaren Eigenschaften der Massen können vorteilhafterweise durch Zusatz von Plastifizierungsmitteln wie Polyethylenglykolen, Polypropylenglykolen, Fettalkoholen, Stärkederivaten, Wachsen, Paraffinen, nichtionischen Tensiden, Talkum und/oder Magnesiumstearat zu mindestens einer der Phasen des zwei- oder mehrphasigen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpers beeinflußt werden.

[0041] Erfolgt die Überführung des/der teilchenförmigen, rieselfähigen Vorgemischs/Vorgemische in eine/mehrere verformbare Masse(n) jedoch (unter anderem) durch die Einwirkung von Scherkräften, so ist es bevorzugt, wenn dieser Prozeß im Verdichtungsraum eines Extruders, vorzugsweise eines Doppelschneckenextruders, erfolgt. Dabei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, daß das Verhältnis der Länge des Verdichtungsraums des Extruders zu seinem Durchmesser in einem Bereich zwischen 32 : 1 und 8 : 1, vorzugsweise zwischen 26 : 1 und 10 : 1 und insbesondere zwischen 20 : 1 und 12 : 1 liegt.

[0042] Um optimale Durchsatzleistungen bei konstanten Produkteigenschaften und störungsfreier Produktion zu erzielen, ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, daß die Materialstränge mit einer Geschwindigkeit von 0,2 m/min bis 30 m/min, vorzugsweise zwischen 0,25 m/min bis 20 m/min, besonders bevorzugt von 0,5 m/min bis 15 m/min und insbesondere von 1 m/min bis 10 m/min aus der Austrittsöffnung ausgetragen werden, wobei das Kopfwerkzeug 2 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6 Austrittsöffnungen aufweist. Zur Verbesserung der Extrudierbarkeit der Materialstränge ist es bevorzugt, daß mindestens einer dieser Materialstränge ein Gleitmittel und/oder eine Substanz und/oder ein Substanzgemisch mit einem Schmelzpunkt unterhalb 40°C enthält.

[0043] Prinzipiell ist das erfindungsgemäße Verfahren hinsichtlich Form und Größe der Austrittsöffnungen nicht limitiert. Im Hinblick auf die zu fertigenden Produkte und ihre Größe bzw. Masse, die bei solchen Produkten üblicherweise im Bereich von 5 bis 500 g, vorzugsweise von 10 bis 250 g, besonders bevorzugt von 15 bis 100 g und insbesondere zwischen 20 und 50 g liegt, sind Verfahren bevorzugt,

bei denen die Austrittsöffnungen Öffnungsflächen von 50 mm<sup>2</sup> bis 2500 mm<sup>2</sup>, vorzugsweise von 100 mm<sup>2</sup> bis 200 mm<sup>2</sup>, besonders bevorzugt von 200 mm<sup>2</sup> bis 1500 mm<sup>2</sup> und insbesondere von 300 mm<sup>2</sup> bis 1000 mm<sup>2</sup> unter besonderer Bevorzugung von 350 mm<sup>2</sup> bis 750 mm<sup>2</sup>, aufweisen.

[0044] Das Ablängen der aus den Austrittsöffnungen austretenden Materialstränge kann nach den bekannten Verfahren des Standes der Technik erfolgen, beispielsweise durch rotierende Messer, senkbare Schneiden oder Drähte usw..

Die Masse der fertigen Formkörper richtet sich dabei einerseits nach der Größe der Austrittsöffnungen, andererseits nach der Länge der Abschnitte. Sollen herkömmliche Wasch- und Reinigungsmittelformkörper für übliche Einsatzzwecke wie beispielsweise Waschmitteltabletten oder Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen bereitgestellt werden, sind Verfahren bevorzugt, bei denen die aus den Austrittsöffnungen austretenden Materialstränge auf eine Länge von 5 bis 100 mm, vorzugsweise von 7,5 bis 75 mm, besonders bevorzugt von 10 bis 60 mm und insbesondere von 15 bis 50 mm, abgeschnitten werden.

[0045] In Abhängigkeit von der Zusammensetzung oder dem gewünschten Verwendungszweck können die genannten Grenzen allerdings auch über- oder unterschritten werden. So ist es beispielsweise möglich, nach Aushärtung schlechter lösliche Massen zu verarbeiten und diese auf Längen von 100 bis 1000 mm, vorzugsweise von 120 bis 750 mm und insbesondere von 150 bis 500 mm abzuschneiden. Die auf diese Weise erhaltenen ausgehärteten "Stäbe" können dann als Depotblöcke in Wasch- oder Geschirrspülmaschinen eingebracht werden, wo sich pro Wasch- oder Spülgang ein definierter Teil des Blocks löst, während der Rest für den nächsten Reinigungsgang in der Maschine oder deren Dosiersystem verbleibt.

[0046] Wie bereits oben erwähnt hat die Temperaturführung während des Plastifizierungs- und Extrusionsprozesses entscheidenden Einfluß auf die Verformbarkeit der eingesetzten Substanzgemische und die Stabilität einzelner Inhaltsstoffe. Für die Phasenhaftung und die Produkteigenschaften innerhalb des zwei- oder mehrphasigen Extrudats ist es im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens weiterhin vorteilhaft, wenn die Temperaturdifferenz der verformbaren Massen vor dem Zusammenführen im Kopfwerkzeug einen Wert von 30°C, vorzugsweise von 20°C und insbesondere von 10°C nicht übersteigt.

[0047] Bei der Herstellung mehrphasiger Formkörper kann das Verhältnis der Phasen untereinander frei gewählt werden, wobei es aus produktionstechnischen Gesichtspunkten vorteilhaft sein kann, keine verformbaren Masse einen Volumenanteil am Gesamtvolumen aller verformbaren Massen unterhalb 5 Vol.-% zu verarbeiten. Derartige Phasen eignen sich zwar prinzipiell beispielsweise für die Konfektionierung von Kleinstkomponenten, sind jedoch nur schwer realisierbar und für den Verbraucher im Endprodukt in der Regel visuell kaum wahrnehmbar. Es ist deshalb auch aus ästhetischen Gründen bevorzugt, daß der Volumenanteil jeder einzelnen verformbaren Masse am Gesamtvolumen aller verformbaren Massen oberhalb 5 Vol.-% vorzugsweise oberhalb 10 Vol.-% liegt, wobei sich die Volumenangaben auf das Gesamtvolumen aller verformbaren Massen nach der Extrusion beziehen.

[0048] Um eine verbesserte Phasenhaftung der Einzelphasen nach der Extrusion zu erzielen, ist es vorteilhaft, wenn die einzelnen Phasen des zwei- oder mehrphasigen Stranges keine planaren Phasengrenzflächen aufweisen bzw. die einzelnen Phasen des zwei- oder mehrphasigen Stranges planare Phasengrenzflächen aufweisen, die jedoch nicht parallel zur Oberfläche des zwei- oder mehrphasigen Stranges verlaufen.

[0049] Der allgemeinen Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens schließt sich eine detaillierte Beschreibung der in den zu verarbeitenden Massen noch einzusetzenden Inhaltsstoffe an.

[0050] Bevorzugte Endprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens, als bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, enthalten weiterhin in mindestens einer der Phasen des zwei- oder mehrphasigen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpers einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Builder, Cobuilder, Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Sprengmittel Enzyme, Farbstoffe, Duftstoffe, Korrosionsschutzmittel, optischen Aufheller, Polymere, oder eines weiteren üblichen Bestandteils von Wasch- und Reinigungsmitteln.

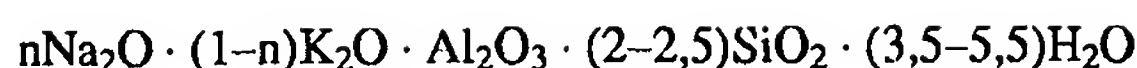
#### Builder

[0051] Gemäß der vorliegenden Erfindung können in die Wasch- und Reinigungsmittel alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe eingearbeitet sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und auch die Phosphate.

[0052] Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt.

[0053] Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

[0054] Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann dabei sowohl als Gerüststoff in einem granularen Compound eingesetzt, als auch zu einer Art "Abpuderung" der gesamten zu verpressenden Mischung verwendet werden, wobei üblicherweise beide Wege zur Inkorporation des Zeoliths in das Vorgemisch genutzt werden. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10  $\mu\text{m}$  (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

[0055] Als Carbonate können sowohl die Monoalkalimetallsalze als auch die Dialkalimetallsalze der Kohlensäure als auch Sesquicarbonat in den Mitteln enthalten sein. Bevorzugte Alkalimetallionen stellen Natrium- und/oder Kaliumionen dar. In einer Ausführungsform kann es bevorzugt sein, das Carbonat und/oder Bicarbonat zumindest teilweise als weitere Komponente separat bzw. nachträglich zuzumischen. Auch Compounds aus beispielsweise Carbonat, Silikat und gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen wie beispielsweise Aniontensiden oder anderen, insbesondere organischen Buildersubstanzen, können als separate Komponente in den fertigen Mitteln vorliegen.

[0056] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren bevorzugt, bei dem mindestens eine Phase des zwei- oder mehrphasigen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpers Natriumcarbonat, in Mengen von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 50 Gew.-% enthält.

[0057] Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

[0058] Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall-(insbesondere Natrium- und Kalium-)-Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren  $(\text{HPO}_3)_n$  und Orthophosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

[0059] Natriumdihydrogenphosphat,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , existiert als Dihydrat (Dichte 1,91  $\text{gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte 2,04  $\text{gcm}^{-3}$ ). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ( $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , ist ein weißes Salz der Dichte 2,33  $\text{gcm}^{-3}$ , hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat  $(\text{KPO}_3)_x$ ] und ist leicht löslich in Wasser.

[0060] Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte 2,066  $\text{gcm}^{-3}$ , Wasserverlust bei 95°), 7 Mol.



(Dichte  $1,68 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $48^\circ$  unter Verlust von  $5 \text{ H}_2\text{O}$ ) und 12 Mol. Wasser (Dichte  $1,52 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $35^\circ$  unter Verlust von  $5 \text{ H}_2\text{O}$ ), wird bei  $100^\circ$  wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

[0061] Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von  $1,62 \text{ gcm}^{-3}$  und einen Schmelzpunkt von  $73\text{--}76^\circ\text{C}$  (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend  $19\text{--}20\% \text{ P}_2\text{O}_5$ ) einen Schmelzpunkt von  $100^\circ\text{C}$  und in wasserfreier Form (entsprechend  $39\text{--}40\% \text{ P}_2\text{O}_5$ ) eine Dichte von  $2,536 \text{ gcm}^{-3}$  aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat),  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte  $2,56 \text{ gcm}^{-3}$ , hat einen Schmelzpunkt von  $1340^\circ$  und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z. B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

[0062] Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat),  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , existiert in wasserfreier Form (Dichte  $2,534 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $988^\circ$ , auch  $880^\circ$  angegeben) und als Decahydrat (Dichte  $1,815\text{--}1,836 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $94^\circ$  unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle.  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf  $> 200^\circ$  oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kalumpyrophosphat),  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte  $2,33 \text{ gcm}^{-3}$  dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei  $25^\circ$   $10,4$  beträgt.

[0063] Durch Kondensation des  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  bzw. des  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

[0064] Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit  $6 \text{ H}_2\text{O}$  kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel  $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{O}]_n\text{Na}$  mit  $n = 3$ . In  $100 \text{ g}$  Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa  $17 \text{ g}$ , bei  $60^\circ$  ca.  $20 \text{ g}$ , bei  $100^\circ$  rund  $32 \text{ g}$  des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf  $100^\circ$  entstehen durch Hydrolyse etwa  $8\%$  Orthophosphat und  $15\%$  Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und

Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat,  $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer  $50 \text{ Gew.}\%$ -igen Lösung ( $> 23\% \text{ P}_2\text{O}_5$ ,  $25\% \text{ K}_2\text{O}$ ) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



[0065] Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

[0066] Wie bereits einleitend erwähnt, begründet die getrennte Verarbeitung/Extrusion unterschiedlicher verformbarer Massen eine erhöhte Flexibilität in Bezug auf die Gestaltung der Rahmenrezepturen von Wasch- und Reinigungsmitteln. So können beispielsweise Substanzgemische mit einem hohen Phosphatgehalt nach Abtrennung wasserhaltiger Inhaltstoffe deutlich besser extrudiert werden. Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist daher dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Phase des zwei- oder mehrphasigen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpers Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von  $20$  bis  $80 \text{ Gew.}\%$ , vorzugsweise von  $25$  bis  $75 \text{ Gew.}\%$  und insbesondere von  $30$  bis  $70 \text{ Gew.}\%$ , jeweils bezogen auf die entsprechende Masse, enthält.

#### Cobuilder

[0067] Als organische Cobuilder können in den Reinigungsmitteln im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere Polycarboxylate/Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0068] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

[0069] Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mi-



schungen aus diesen zu nennen.

[0070] Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70 000 g/mol.

[0071] Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen  $M_w$  der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

[0072] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20 000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10 000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0073] Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70 000 g/mol, vorzugsweise 20 000 bis 50 000 g/mol und insbesondere 30 000 bis 40 000 g/mol.

[0074] Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

[0075] Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

[0076] Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

[0077] Weitere bevorzugte Copolymere weisen als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat auf.

[0078] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 40 086 offenbart wird, daß sie neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

[0079] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Be-

vorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0080] Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500 000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30 000 g/mol.

[0081] Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 00 018. Ein an C<sub>6</sub> des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

[0082] Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

[0083] Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

[0084] Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

[0085] Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkaliionen auszubilden,

als Cobuilder eingesetzt werden.

### Tenside

[0086] Bevorzugte Reinigungsmittel enthalten im Rahmen der vorliegenden Anmeldung ein oder mehrere Tensid(e) aus den Gruppen der anionischen, nichtionischen, kationischen und/oder amphoteren Tenside.

[0087] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12-18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C<sub>12-18</sub>-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z. B. die  $\alpha$ -sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

[0088] Weitere geeignete Aniontenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

[0089] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkohole und diejenigen Halbestere sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylsulfate und C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate sowie C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

[0090] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C<sub>7-21</sub>-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C<sub>9-11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C<sub>12-18</sub>-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

[0091] Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8-18</sub>-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten

Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingegengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0092] Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0093] Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

[0094] Eine weitere Gruppe der waschaktiven Substanzen sind die nichtionischen Tenside. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12-18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingegengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0095] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

[0096] Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel RO(G)<sub>z</sub>, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4. Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglu-



coside, also Alkylpolyglycoside, die aus einem Glucoseresst und einer n-Alkylkette bestehen.

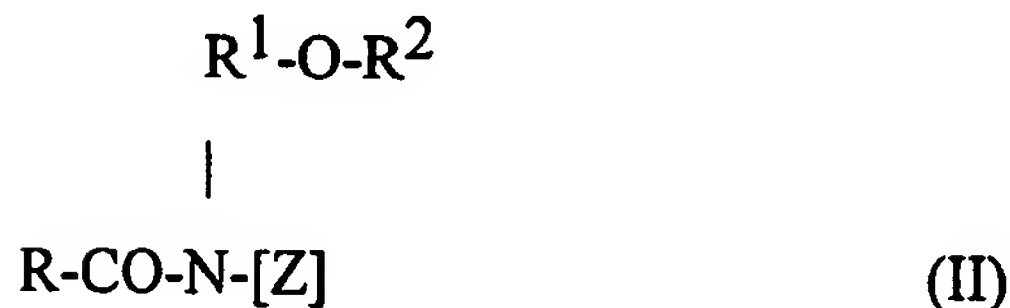
[0097] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0098] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfett-säureamide der Formel (I),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^1$  für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfett-säureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

[0099] Zur Gruppe der Polyhydroxyfett-säureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen,  $R^1$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und  $R^2$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei  $C_{1-4}$ -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder Propoxylierte Derivate dieses Restes.

[0100] [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfett-säureamide überführt werden.

[0101] Bei Wasch- und Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen kommen als Tenside im allgemeinen alle Tenside in Frage. Bevorzugt sind für diesen Anwendungszweck aber die vorstehend beschriebenen nichtionischen Tenside und hier vor allem die schwachschäumenden nichtionischen Tenside. Besonders bevorzugt sind die alkoxylierten Alkohole, besonders die ethoxylierten und/oder propoxylierten Alkohole. Dabei versteht der Fachmann allgemein unter alkoxylierten Alkoholen die Reaktionsprodukte von Alkylenoxid, bevorzugt Ethylenoxid, mit Alkoholen, bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung die

längerkettigen Alkohole ( $C_{10}$  bis  $C_{18}$ , bevorzugt zwischen  $C_{12}$  und  $C_{16}$ , wie z. B.  $C_{11}$ -,  $C_{12}$ -,  $C_{13}$ -,  $C_{14}$ -,  $C_{15}$ -,  $C_{16}$ -,  $C_{17}$ - und  $C_{18}$ -Alkohole). In der Regel entstehen aus n Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol, abhängig von den Reaktionsbedingungen ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlichen Ethoxylierungsgrades. Eine weitere Ausführungsform besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylenoxide bevorzugt des Gemisches von Ethylenoxid und Propylenoxid. Auch kann man gewünschtenfalls durch eine abschließende Veretherung mit kurzkettigen Alkylgruppen, wie bevorzugt der Butylgruppe, zur Substanzklasse der "verschlossenen" Alkoholethoxylaten gelangen, die ebenfalls im Sinne der Erfindung eingesetzt werden kann. Ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind dabei hochethoxylierte Fettalkohole oder deren Gemische mit endgruppenverschlossenen Fettalkoholethoxylaten.

#### Bleichmittel

[0102] Bleichmittel und Bleichkaktivatoren sind wichtige Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln und ein Wasch- und Reinigungsmittel kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein oder mehrere Substanzen aus den genannten Gruppen enthalten. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $H_2O_2$  liefernden Verbindungen hat das Natriumpercarbonat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $H_2O_2$  liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure.

[0103] "Natriumpercarbonat" ist eine in unspezifischer Weise verwendete Bezeichnung für Natriumcarbonat-Peroxyhydrate, welche streng genommen keine "Percarbonate" (also Salze der Perkohlensäure) sondern Wasserstoffperoxid-Addukte an Natriumcarbonat sind. Die Handelsware hat die durchschnittliche Zusammensetzung  $2 Na_2CO_3 \cdot 3 H_2O_2$  und ist damit kein Peroxycarbonat. Natriumpercarbonat bildet ein weißes, wasserlösliches Pulver der Dichte  $2,14 \text{ gcm}^{-3}$ , das leicht in Natriumcarbonat und bleichend bzw. oxidierend wirkenden Sauerstoff zerfällt.

[0104] Natriumcarbonatperoxyhydrat wurde erstmals 1899 durch Fällung mit Ethanol aus einer Lösung von Natriumcarbonat in Wasserstoffperoxid erhalten, aber irrtümlich als Peroxycarbonat angesehen. Erst 1909 wurde die Verbindung als Wasserstoffperoxid-Anlagerungsverbindung erkannt, dennoch hat die historische Bezeichnung "Natriumpercarbonat" sich in der Praxis durchgesetzt.

[0105] Die industrielle Herstellung von Natriumpercarbonat wird überwiegend durch Fällung aus wäßriger Lösung (sogenanntes Naßverfahren) hergestellt. Hierbei werden wäßrige Lösungen von Natriumcarbonat und Wasserstoffperoxid vereinigt und das Natriumpercarbonat durch Ausfällungsmittel (überwiegend Natriumchlorid), Kristallisierungsmittel (beispielsweise Polyphosphate, Polyacrylate) und Stabilisatoren (beispielsweise  $Mg^{2+}$ -Ionen) gefällt. Das ausgefallte Salz, das noch 5 bis 12 Gew.-% Mutterlauge enthält, wird anschließend abzentrifugiert und in Fließbett-Trocknern bei  $90^\circ\text{C}$  getrocknet. Das Schüttgewicht des Fertigprodukts kann je nach Herstellungsprozeß zwischen 800 und  $1200 \text{ g/l}$  schwanken. In der Regel wird das Percarbonat durch ein zusätzliches Coating stabilisiert. Coatingverfahren und Stoffe, die zur Beschichtung eingesetzt werden, sind in der Patentliteratur breit beschrieben. Grundsätzlich können erfindungsgemäß alle handelsüblichen Percarbonattypen eingesetzt werden, wie sie beispielsweise von den Firmen

Solvay Interlox, Degussa, Kemira oder Akzo angeboten werden.

[0106] Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten. Typische organische Bleichmittel, die als Inhaltsstoffe im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, sind die Diacylperoxide, wie z. B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- $\alpha$ -Naphthoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure,  $\epsilon$ -Phthalimidoperoxycapronsäure [Phthaliminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycapronsäure, N-nonenylamidoperoxycapronsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassyssäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercapronsäure) können eingesetzt werden.

[0107] Als Bleichmittel für das maschinelle Geschirrspülen können gemäß der vorliegenden Erfindung auch Chlor oder Brom freisetkende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin sind ebenfalls geeignet.

#### Bleichaktivatoren

[0108] Um beim Reinigen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Reinigungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung Bleichaktivatoren enthalten. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

[0109] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können gemäß der vorliegenden Erfindung auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Reinigungsmittel eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkom-

plexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

#### Sprengmittel

[0110] Um den Zerfall hochverdichteter Massen zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettsprengmittel, in diese einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tablettsprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpf (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt "Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie" (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

[0111] Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen läßt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginate oder Casein-Derivate. Alle genannten Desintegrationshilfsmittel sind erfindungsgemäß einsetzbar.

[0112] Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung  $(C_6H_{10}O_5)_n$  auf und stellt formal betrachtet ein  $\beta$ -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50 000 bis 500 000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

[0113] Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

[0114] Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorgemischen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Sprengmittel in granularer oder gegebenenfalls coganulierter Form enthalten, werden in den deutschen Patentanmeldungen DE 197 09 991 (Stefan Herzog) und DE 197 10 254 (Henkel) sowie der internationalen



Patentanmeldung WO 98/40463 (Henkel) beschrieben. Diesen Schriften sind auch nähere Angaben zur Herstellung granulierter, kompakter oder cogranulierter Cellulosesprengmittel zu entnehmen. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 µm, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600 µm und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 µm. Die vorstehend genannten und in den zitierten Schriften näher beschriebenen größeren Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Desintegrationshilfsmittel einzusetzen und im Handel beispielsweise unter der Bezeichnung Arbocel® TF-30-HG von der Firma Rettenmaier erhältlich.

[0115] Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 µm aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 µm kompaktierbar sind.

[0116] In einem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, daß mindestens eine der verformbaren Massen ein wasserlösliches Sprengmittel enthält.

#### Enzyme

[0117] Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können darüber hinaus durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen.

[0118] Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und -Glu-

cosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

[0119] Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

#### Farbstoffe

[0120] Um den ästhetischen Eindruck der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

[0121] Bevorzugt für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln sind alle Färbemittel, die im Waschprozeß oxidativ zerstört werden können sowie Mischungen derselben mit geeigneten blauen Farbstoffen, sog. Blautönern. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen Färbemittel einzusetzen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur in flüssigen organischen Substanzen löslich sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z. B. anionische Nitrosofarbstoffe. Ein mögliches Färbemittel ist beispielsweise Naphtholgrün (Colour Index (CI) Teil 1: Acid Green 1; Teil 2: 10020), das als Handelsprodukt beispielsweise als Basacid® Grün 970 von der Fa. BASF, Ludwigshafen, erhältlich ist, sowie Mischungen dieser mit geeigneten blauen Farbstoffen. Als weitere Färbemittel kommen Pigmosol® Blau 6900 (CI 74160), Pigmosol® Grün 8730 (CI 74260), Basonyl® Rot 545 FL (CI 45170), Sandolan® Rhodamin EB400 (CI 45100), Basacid® Gelb 094 (CI 47005), Sicovit® Patentblau 85 E 131 (CI 42051), Acid Blue 183 (CAS 12217-22-0, CI Acidblue 183), Pigment Blue 15 (CI 74160), Supranol® Blau GLW (CAS 12219-32-8, CI Acidblue 221), Nylosan® Gelb N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI Acidyellow 218) und/oder Sandolan® Blau (CI Acid Blue 182, CAS 12219-26-0) zum Einsatz.

[0122] Bei der Wahl des Färbemittels muß beachtet werden, daß die Färbemittel keine zu starke Affinität gegenüber den textilen Oberflächen und hier insbesondere gegenüber Kunstfasern aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Färbemittel zu berücksichtigen, daß Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber der Oxidation aufweisen. Im allgemeinen gilt, daß wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den Wasch- oder Reinigungsmitteln. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln, z. B. dem oben genannten Basacid® Grün oder dem gleichfalls oben genannten Sandolan® Blau, werden typischerweise Färbemittel-Konzentrationen im Bereich von einigen 10 bis 10<sup>-3</sup> Gew.-% gewählt. Bei den auf Grund ihrer Brillanz insbesondere bevorzugten, allerdings weniger gut wasserlöslichen Pigmentfarbstoffen, z. B. den oben genannten Pigmosol®-Farbstoffen, liegt die geeignete Konzentration des Färbemittels in Wasch- oder Reinigungsmitteln dagegen typischerweise bei einigen 10<sup>-3</sup> bis 10<sup>-4</sup> Gew.-%.

#### Duftstoffe

[0123] Duftstoffe werden den Mitteln im Rahmen der vor-

liegenden Erfindung zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung des Produkts ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen.

[0124] Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzelne Riechstoffverbindungen, z. B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8–18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen.

[0125] Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z. B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

#### Korrosionsschutzmittel

[0126] Reinigungsmittel, für das maschinelle Geschirrspülen, können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

#### Optische Aufheller

[0127] Die Mittel können im Rahmen der vorliegenden Erfindung weiterhin optische Aufheller vom Typ der Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolamino-Gruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilino-Gruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfo-4-styryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfo-4-styryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfo-4-styryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

#### Schauminhibitoren

[0128] Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C<sub>18</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z. B. solche aus Silikon, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

[0129] Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bisstearylethylendiamiden bevorzugt.

#### Vergrauungsinhibitoren

[0130] Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z. B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

#### Soil repellents

[0131] Zusätzlich können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vor-



her mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese Öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten Öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

#### Knitterschutzmittel

[0132] Da textile Flächegebilde, insbesondere aus Reyon, Zellwolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern eigen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken, Pressen und Quetschen quer zur Faserrichtung empfindlich sind, können die erfindungsgemäß hergestellten Mittel synthetische Knitterschutzmittel enthalten. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden, -alkylestern, -alkylolamiden oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

#### Antimikrobielle Wirkstoffe

[0133] Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können die erfindungsgemäß hergestellten Mittel antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungistatika und Fungiziden usw. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarylsulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat, wobei auch gänzlich auf diese Verbindungen verzichtet werden kann.

#### Anitoxidantien

[0134] Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse verursachte Veränderungen an den Mitteln und/oder den behandelten Textilien zu verhindern, können die Mittel Antioxidantien enthalten. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite und Phosphonate.

#### Antistatika

[0135] Ein erhöhter Tragekomfort kann aus der zusätzlichen Verwendung von Antistatika resultieren, die den erfindungsgemäß hergestellten Mitteln zusätzlich beigefügt werden. Antistatika vergrößern die Oberflächenleitfähigkeit und ermöglichen damit ein verbessertes Abfließen gebildeter Ladungen. Äußere Antistatika sind in der Regel Substanzen mit wenigstens einem hydrophilen Molekülliganden und geben auf den Oberflächen einen mehr oder minder hygroscopischen Film. Diese zumeist grenzflächenaktiven Antistatika lassen sich in stickstoffhaltige (Amine, Amide, quartäre Ammoniumverbindungen), phosphorhaltige (Phosphorsäureester) und schwefelhaltige (Alkylsulfonate, Alkylsulfate)

Antistatika unterteilen. Die hier offenbarten Lauryl-(bzw. Stearyl-)dimethylbenzylammoniumchloride eignen sich als Antistatika für Textilien bzw. als Zusatz zu Waschmitteln, wobei zusätzlich ein Avivageeffekt erzielt wird.

#### Bügelhilfsmittel

[0136] Zur Verbesserung des Wasserabsorptionsvermögens, der Wiederbenetzbarkeit der behandelten Textilien und zur Erleichterung des Bügelns der behandelten Textilien können in den erfindungsgemäß hergestellten Mitteln beispielsweise Silikonderivate eingesetzt werden. Diese verbessern zusätzlich das Ausspülverhalten der Mittel durch ihre schauminhibierenden Eigenschaften. Bevorzugte Silikonderivate sind beispielsweise Polydialkyl- oder Alkylarylsiloxane, bei denen die Alkylgruppen ein bis fünf C-Atome aufweisen und ganz oder teilweise fluoriert sind. Bevorzugte Silikone sind Polydimethylsiloxane, die gegebenenfalls derivatisiert sein können und dann aminofunktionell oder quaterniert sind bzw. Si-OH-, Si-H- und/oder Si-Cl-Bindungen aufweisen. Die Viskositäten der bevorzugten Silikone liegen bei 25°C im Bereich zwischen 100 und 100 000 Centistokes, wobei die Silikone in Mengen zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel eingesetzt werden können.

#### UV-Absorber

[0137] Schließlich können die erfindungsgemäß hergestellten Mittel auch UV-Absorber enthalten, die auf die behandelten Textilien aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern verbessern. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, in 3-Stellung phenylsubstituierte Acrylate (Zimsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet.

[0138] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin zwei- oder mehrphasige Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, hergestellt indem, wie zuvor erläutert, mindestens zwei verschieden zusammengesetzte verformbare Massen hergestellt werden, diese einem Kopfwerkzeug zugeleitet und in diesem zu einem zwei- oder mehrphasigen Strang zusammengeführt werden und dieser Strang nach Austritt aus der Austrittsöffnung des Kopfwerkzeugs mittels einer Schneidevorrichtung auf eine vorbestimmte Länge zugeschnitten wird, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der verformbaren Massen durch die Einwirkung von Scher- und Verdichtungskräften, wie sie beispielsweise in Extrudern wirken, aus einem teilchenförmigen, rieselfähigen Vorgemisch bereitgestellt wird, wobei in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung mindestens eine weitere Phase des Formkörpers nicht durch Scher- und Verdichtungskräfte kompaktiert wurde.

[0139] Wie zuvor ausgeführt, zeichnen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Reinigungsmittelformkörper, bzw. deren Phasen, durch ein temperaturabhängiges Löslichkeitsprofil aus und es sind folglich zwei- oder mehrphasige Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, deren nicht durch Scherkräfte kompaktierte Phase(n) einen Schmelz- oder Erweichungspunkt zwischen 30 und 90°C, vorzugsweise zwischen 40 und 80°C aufweist/aufweisen, wobei diese Phase(n) vorzugsweise eine oder mehrere Substanzen aus der Gruppe der Wachse, Paraffine

und/oder Polyalkylenglycole in Mengen von 25 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 35 bis 70 Gew.-% und insbesondere von 45 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Phase, enthält/enthalten.

[0140] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, das die nicht durch Scherkräfte kompaktierte Phase(n) des Formkörpers weiterhin ein oder mehrere Tensid(e) in Mengen von 20 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 30 und 65 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 40 und 55 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Phase, sowie optional weitere Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere Farbstoffe und/oder Parfüme, enthält/enthalten.

[0141] Enthält/enthalten die nicht durch Scherkräfte kompaktierte(n) Phase(n) des Formkörpers sowohl Wachs(e), Paraffin(e) und/oder Polyalkylenglycol(e) als auch Tensid(e) so ist es bevorzugt, daß das Verhältnis der Wachse, Paraffine und/oder Polyalkylenglycole zu den Tensiden zwischen 3 : 1 und 1 : 2, vorzugsweise zwischen 2 : 1 und 1 : 1,5 und besonders bevorzugt zwischen 1,5 : 1 und 1 : 1,25 liegt.

[0142] Unabhängig von der Natur der zuvor aufgezählten Inhaltsstoffe können die Endprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens in den unterschiedlichsten geometrischen Formen bereitgestellt werden, wobei diese Flexibilität einer der vielen Vorzüge des erfindungsgemäßen Verfahrens ist. Es ist aber auch möglich, erfindungsgemäß Formkörper herzustellen, die in ihrem Erscheinungsbild an herkömmliche Formkörper angelehnt sind. Beispielsweise können die in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden, wobei als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht kommen, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

[0143] Die Endprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens können dabei jeweils als voneinander getrennte Einzel-elemente ausgebildet sein, die der vorbestimmten Dosiermenge der Wasch- und/oder Reinigungsmittel entspricht. Ebenso ist es aber möglich, die abgelängten Materialstränge so auszubilden, die eine Mehrzahl solcher Masseneinheiten in einem Preßling verbinden, wobei insbesondere durch vorgegebene Sollbruchstellen die leichte Abtrennbarkeit portionierter kleinerer Einheiten vorgesehen ist. Für den Einsatz von Textilwaschmitteln in Maschinen des in Europa üblichen Typs mit horizontal angeordneter Mechanik kann die Ausbildung als Tabletten, in Zylinder- oder Quaderform zweckmäßig sein, wobei ein Durchmesser/Höhe-Verhältnis im Bereich von etwa 0,5 : 2 bis 2 : 0,5 bevorzugt ist.

[0144] Die Raumform einer anderen Ausführungsform der Formkörper ist in ihren Dimensionen der Einspülkammer von handelsüblichen Haushaltswaschmaschinen angepaßt, so daß die Formkörper ohne Dosierhilfe direkt in die Einspülkammer eindosiert werden können, wo sie sich während des Einspülvorgangs auflöst. Selbstverständlich ist aber auch ein Einsatz der Waschmittelformkörper über eine Dosierhilfe problemlos möglich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt.

[0145] Ein weiterer bevorzugter Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafelartige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem "Riegel" an den Sollbruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente dar-

stellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des "riegelförmigen" Formkörperwaschmittels kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseits miteinander verbunden sind, verwirklicht werden.

[0146] Solche "riegelförmigen" Strangabschnitte lassen sich durch einen Nachbehandlungsschritt nach dem Ablängen herstellen, der darin besteht, ein zweites Messer oder einen zweiten Messersatz in die abgelängten Strangabschnitte zu drücken, ohne diese zu zerteilen. Auch eine oberflächliche Formgebung oder Anfertigung Positiv- bzw. Negativschriftzügen kann erfindungsgemäß erfolgen. Bevorzugte Verfahren sind dementsprechend dadurch gekennzeichnet, daß die abgelängten Formkörper einem Nachbehandlungsschritt unterworfen werden.

[0147] Der Nachbehandlungsschritt kann neben dem Einprägen von Schriftzügen auch das Einprägen von Mustern, Formen usw. beinhalten. Auf diese Weise können beispielsweise erfindungsgemäß hergestellte Universalwaschmittel durch ein T-Shirt-Symbol, erfindungsgemäß hergestellte Colorwaschmittel durch ein Wollsymbol, erfindungsgemäß hergestellte Reinigungsmittelformkörper für das maschinelle Geschirrspülen durch Symbole wie Gläser, Teller, Töpfe, Pfannen usw. kenntlich gemacht werden. Der Kreativität von Produktmanagern sind hierbei keine Grenzen gesetzt. Bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren umfassen daher als Nachbehandlungsschritt einen zusätzlichen Formgebungsschritt, insbesondere die Prägung.

[0148] In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es dabei bevorzugt, daß die Prägung die Form einer Mulde oder Kavität aufweist, die im Anschluß an den Prägevorgang mit einem weiteren extrudierten oder tablettierte(n) Formkörper versehen werden kann. Ein derartiger Formkörper ist erfindungsgemäß vorteilhafterweise in seiner Raumform an die Form der Mulde/Kavität angepaßt und wird in dieser beispielsweise durch den Einsatz von geeigneten Klebmitteln gehalten, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeiten bereitet. Bezüglich seiner bevorzugten Inhaltsstoffe sind dem nachträglich eingesetzten Formkörper gegenüber dem Extrudat im Rahmen der vorliegenden Erfindung keine Beschränkungen auferlegt und es gilt das zuvor für das Extrudat Gesagte. Insbesondere kann eine solche Einlage also einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Builder, Cobuilder, Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Sprengmittel Enzyme, Farbstoffe, Duftstoffe, Korrosionsschutzmittel, optischen Aufheller, Polymere, oder eines weiteren üblichen Bestandteils von Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten.

[0149] Die Einarbeitung einer weiteren, extrudierten oder tablettierte(n) Phase in die zuvor beschriebene Mulde/Kavität des ursprünglichen Extrudats ermöglicht beispielsweise eine Erweiterung des weiter oben erläuterten Prinzips der zeitlich versetzten Freisetzung ausgewählter Inhaltsstoffe (controlled release) auf einen dreistufigen Freisetzungsvorgang. Die Freisetzung der Aktivstoffe kann unter anderem in Abhängigkeit von dem pH-Wert und/oder der Temperatur der wässrigen Flotte erfolgen. Zur Durchführung einer durch die Umgebungstemperatur gesteuerten Freisetzung hat sich der Einsatz von schmelz- oder erweichbaren Substanzen wie Wachsen, Paraffinen, Polyalkylenglycolen usw. bewährt (nähere Ausführungen, siehe oben). Durch die Verarbeitung unterschiedlicher dieser schmelz- und erweichbaren Substanzen lassen sich beispielsweise verformbare Massen herstellen, die sich bei unterschiedlichen Temperaturen und damit vorzugsweise in unterschiedlichen Waschgängen auflösen. Schließlich ist es weiterhin möglich, daß eine der verformbaren Massen ein Sprengmittel, vorzugsweise ein



wasserlösliches Sprengmittel enthält, wodurch die Bestandteile dieser Phase dem Reinigungsprozeß bereits kurze Zeit nach Kontakt des Reinigungsmittels mit der wässrigen Phase zur Verfügung stehen.

[0150] Eine besonders bevorzugt Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist demnach ein zwei- oder mehrphasiger, vorzugsweise ein dreiphasiger Formkörper, dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Phasen eine unterschiedliche Auflösegeschwindigkeit in einer wässrigen Phase aufweisen, wobei es bevorzugt ist, daß eine der Phasen ein wasserlösliches Sprengmittel enthält, während mindestens eine weitere Phase Paraffine, Wachse oder Polyalkylenglycole enthält. Ein solcher Formkörper kann beispielsweise aus zwei extrudierten Phasen und einer tablettierte Einlage bestehen, wobei es weiterhin vorteilhaft sein kann, daß das Extrudat oder Teile des Extrudats und/oder die in eine durch Prägung entstandene Mulde eingesetzte Tablette mit einem Coating versehen sind.

[0151] Unter dem Begriff der unterschiedlichen Auflösegeschwindigkeiten werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere solche zeitliche Unterschiede zusammengefaßt, die im Bezug auf ein maschinelles Reinigungsprogramm von Relevanz sind, also beispielsweise mit der zeitlichen Abfolge einzelner Reinigungsgänge (z. B. Vorbehandlung, Hauptbehandlung, Nachbehandlung) korrelieren oder die gleichzeitige Freisetzung unverträglicher Inhaltsstoffe vermeiden (z. B. Enzymfreisetzung vor der Freisetzung von Bleichmittel und/oder Bleichaktivatoren). Folglich sind Unterschiede in den Auflösungs geschwindigkeiten der Phasen eines erfindungsgemäßen Formkörpers bevorzugt, die in einem Bereich von 2 bis 120 Minuten liegen.

[0152] Die Beschichtung der abgelängten Extrudate oder der in die Mulden oder Kavitäten dieser Extrudate eingesetzten extrudierten oder tablettierte Formkörper stellt eine weitere bevorzugte Möglichkeit dar das Auflöseverhalten, sofern die Aufbringung eines zusätzlichen Coating gewünscht sein sollte. Hier sind dann Verfahren bevorzugt, bei denen der Nachbehandlungsschritt das Überziehen des Extrudats mit einem gießfähigen Material, vorzugsweise einem gießfähigen Material mit einer Viskosität  $< 5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ , umfaßt. Sowohl die Prägung als auch das Coating des Extrudats können dabei erfindungsgemäß vor, gleichzeitig mit oder nach dem weiter oben beschriebenen Ablängen oder Zuschneiden des strangförmigen Extrudats erfolgen. Auch die Prägung und die Beschichtung können in jeder denkbaren zeitlichen Abfolge vorgenommen werden Unabhängig von der Anzahl der Phasen und der Art der Nachbehandlung sind allgemein Verfahren bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Formkörper eine Dichte oberhalb von  $800 \text{ kg/dm}^{-3}$ , vorzugsweise oberhalb von  $900 \text{ kg/dm}^{-3}$ , besonders bevorzugt oberhalb von  $1000 \text{ kg/dm}^{-3}$  und insbesondere oberhalb von  $1100 \text{ kg/dm}^{-3}$  aufweisen. In solchen Formkörpern treten die Vorteile der Angebotsform eines kompakten Wasch- oder Reinigungsmittels besonders deutlich zutage.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung zwei- oder mehrphasiger Wasch- und Reinigungsmittelformkörper wobei mindestens zwei verschieden zusammengesetzte verformbare Massen hergestellt werden, diese einem Kopfwerkzeug zugeleitet und in diesem zu einem zwei- oder mehrphasigen Strang zusammengeführt werden und dieser Strang nach Austritt aus der Austrittsöffnung des Kopfwerkzeugs mittels einer Schneidevorrichtung auf eine vorbestimmte Länge zugeschnitten wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens eine der verformba-

ren Massen durch die Einwirkung von Scher- und Verdichtungskräften aus einem teilchenförmigen, rieselfähigen Vorgemisch bereitgestellt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine, vorzugsweise aber alle der verformbaren Massen einen Zeolithgehalt unterhalb 10 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb 5 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 2 Gew.-% und insbesondere unterhalb 0,5 Gew.-% aufweisen.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die verformbaren Massen vor Eintritt in das Kopfwerkzeug Temperaturen zwischen  $20$  und  $100^\circ\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $30$  und  $90^\circ\text{C}$  und insbesondere zwischen  $40$  und  $80^\circ\text{C}$  aufweisen.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das teilchenförmige, rieselfähige Vorgemisch zur Überführung in eine verformbare Masse Drücken von 2 und 150 bar vorzugsweise von 4 bis 90 bar und insbesondere von 6 bis 60 bar ausgesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Überführung des/der teilchenförmigen, rieselfähigen Vorgemischs/Vorgemische in eine/mehrere verformbare Masse(n) im Verdichtungsraum eines Extruders, vorzugsweise eines Doppelschneckenextruders, erfolgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Länge des Verdichtungsraums des Extruders zu seinem Durchmesser in einem Bereich zwischen 32 : 1 und 8 : 1, vorzugsweise zwischen 26 : 1 und 10 : 1 und insbesondere zwischen 20 : 1 und 12 : 1 liegt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Materialstränge mit einer Geschwindigkeit von 0,2 m/min bis 30 m/min, vorzugsweise zwischen 0,25 m/min bis 20 m/min, besonders bevorzugt von 0,5 m/min bis 15 m/min und insbesondere von 1 m/min bis 10 m/min aus der Austrittsöffnung ausgetragen werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Kopfwerkzeug 1 bis 16, vorzugsweise 2 bis 10 Austrittsöffnungen aufweist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Austrittsöffnungen eine Öffnungsfläche von  $50 \text{ mm}^2$  bis  $2500 \text{ mm}^2$ , vorzugsweise von  $100 \text{ mm}^2$  bis  $200 \text{ mm}^2$ , besonders bevorzugt von  $200 \text{ mm}^2$  bis  $1500 \text{ mm}^2$  und insbesondere von  $300 \text{ mm}^2$  bis  $1000 \text{ mm}^2$  unter besonderer Bevorzugung von  $350 \text{ mm}^2$  bis  $750 \text{ mm}^2$  aufweisen.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperaturdifferenz der verformbaren Massen vor dem Zusammenführen im Kopfwerkzeug einen Wert von  $30^\circ\text{C}$ , vorzugsweise von  $20^\circ\text{C}$  und insbesondere von  $10^\circ\text{C}$  nicht übersteigt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Volumenanteil jeder einzelnen verformbaren Masse am Gesamtvolumen aller verformbaren Massen oberhalb 5 Vol.-%, vorzugsweise oberhalb 10 Vol.-% liegt, wobei sich die Volumenangaben auf das Gesamtvolumen aller verformbaren Massen nach der Extrusion beziehen.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der verformbaren Massen ein Gleitmittel und/oder eine Substanz und/oder ein Substanzgemisch mit einem Schmelzpunkt unterhalb  $40^\circ\text{C}$  enthält.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, da-

durch gekennzeichnet, daß mindestens eine der verformbaren Massen ein oder mehrere Plastifizierungsmittel aus der Gruppe Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Fettalkohole, Stärkederivate, Wachse, Paraffine, nichtionische Tenside, Talkum und/oder Magnesiumsterarat enthält. 5

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß eine der verformbaren Massen Bleichmittel enthält, während eine andere verformbare Masse Bleichaktivator enthält. 10

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß eine verformbaren Massen Bleichmittel und/oder Bleichaktivator enthält, während eine andere verformbare Masse eine oder mehrere Substanzen aus der Gruppe der Enzyme, Farbstoffe, Duftstoffe, optischen Aufheller und/oder Korrosionsschutzmittel enthält. 15

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der verformbaren Massen Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 30 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf die entsprechende Masse, enthält. 20 25

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der verformbaren Massen Natriumcarbonat, in Mengen von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 50 Gew.-% enthält. 30

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der verformbaren Massen ein wasserlösliches Sprengmittel enthält. 35

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der aus der Austrittsöffnung austretende Materialstränge auf eine Länge von 5 bis 100 mm, vorzugsweise von 7,5 bis 75 mm, besonders bevorzugt von 10 bis 60 mm und insbesondere von 15 bis 50 mm, abgeschnitten werden. 40

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die aus der Austrittsöffnung austretenden Materialstränge vor, gleichzeitig mit oder nach dem Zuschneiden einer Nachbehandlung, vorzugsweise in Form eines Coating und/oder einer Prägung, unterworfen werden. 45

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß durch die Prägung eine Mulde oder Kavität entsteht, die im Anschluß an den Prägevorgang mit einem weiteren extrudierten oder tablettierte Formkörper versehen wird. 50

22. Zwei- oder mehrphasiger Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, hergestellt nach einem der Ansprüche 1–21, wobei mindestens zwei verschieden zusammengesetzte verformbare Massen hergestellt werden, diese einem Kopfwerkzeug zugeleitet und in diesem zu einem zwei- oder mehrphasigen Strang zusammengeführt werden und dieser Strang nach Austritt aus der Austrittsöffnung des Kopfwerkzeugs mittels einer Schneidevorrichtung auf eine vorbestimmte Länge zugeschnitten wird, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der verformbaren Massen durch die Einwirkung von Scher- und Verdichtungskräften aus einem teilchenförmigen, rieselfähigen Vorgemisch bereitgestellt wird. 55 60 65

23. Zwei- oder mehrphasiger Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 22, dadurch gekenn-

zeichnet, daß mindestens eine weitere Phase des Formkörpers nicht durch Scher- und Verdichtungskräfte kompaktiert wurde.

24. Zwei- oder mehrphasiger Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht durch Scherkräfte kompaktierte Phase(n) des Formkörpers einen Schmelz- oder Erweichungspunkt zwischen 30 und 90°C, vorzugsweise zwischen 40 und 80°C aufweist/aufweisen.

25. Zwei- oder mehrphasiger Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht durch Scherkräfte kompaktierte Phase(n) des Formkörpers eine oder mehrere Substanzen aus der Gruppe der Wachse, Paraffine und/oder Polyalkylenglycole in Mengen von 25 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 35 bis 70 Gew.-% und insbesondere von 45 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Phase, enthält/enthalten.

26. Zwei- oder mehrphasiger Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 23 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht durch Scherkräfte kompaktierte Phase(n) des Formkörpers weiterhin ein oder mehrere Tensid(e) in Mengen von 20 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 30 und 65 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 40 und 55 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Phase, sowie optional weitere Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere Farbstoffe und/oder Parfüme, enthält/enthalten.

27. Zwei- oder mehrphasiger Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 25 oder 26, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Wachse, Paraffine und/oder Polyalkylenglycole zu Tensid in der/den nicht durch Scherkräfte kompaktierte(n) Phase(n) des Formkörpers zwischen 3 : 1 und 1 : 2, vorzugsweise zwischen 2 : 1 und 1 : 1,5 und besonders bevorzugt zwischen 1,5 : 1 und 1 : 1,25 liegt.

28. Zwei- oder mehrphasiger, vorzugsweise dreiphasiger Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 22 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Phasen eine unterschiedliche Auflösungsgeschwindigkeit in einer wässrigen Phase aufweisen, wobei es bevorzugt ist, daß eine der Phasen ein wasserlösliches Sprengmittel enthält, während mindestens eine weitere Phase Paraffine, Wachse oder Polyalkylenglycole enthält.



- Leerseite -